

⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-169412

⑬ Int.Cl.⁴
A 61 K 7/00識別記号 庁内整理番号
7306-4C

⑭ 公開 昭和60年(1985)9月2日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全12頁)

⑮ 発明の名称 化粧料

⑯ 特 願 昭59-26716
⑰ 出 願 昭59(1984)2月15日⑱ 発明者 木村 朝 横浜市港北区新羽町1050番地 株式会社資生堂研究所内
⑲ 発明者 鈴木 福二 横浜市港北区新羽町1050番地 株式会社資生堂研究所内
⑳ 出願人 株式会社 資生堂 東京都中央区銀座7丁目5番5号

明細書

1. 発明の名称

化粧料

2. 特許請求の範囲

雲母表面が低次酸化チタン若しくは酸化窒化チタン又は低次酸化チタンと酸化窒化チタンの少くともいづれか一方を含有するチタン化合物で被覆され、さらにその表面が二酸化チタンで被覆されてなるチタン化合物で被覆された雲母を配合することを特徴とする化粧料。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、有色の真珠光沢を有する新規な顔料を配合した化粧料に関する。

従来から化粧料に用いられてきた雲母チタン系顔料は、化粧品原料基準追補Ⅱ注解第6版、P.54～P.57(昭和67年発行、衆事日報社)に記載されているように微細な薄片状雲母の表面に二酸化チタン層を形成させたもので、真珠光沢と種々の干渉色を有しているが、外観色は常に白色に近く、

干渉色と一致した鮮やかな外観色を呈するものは皆無であった。

そこで従来、様々な外観色を出すためには、生成した雲母チタン系顔料に酸化鉄、紺青、酸化クロム、カーボンブラック、カーミンなどの有色顔料を添加して対処していた。こうした有色の雲母チタン系顔料の安全性、安定性、耐光性、耐酸性、耐アルカリ性、耐溶媒性、耐熱性などは添加した有色顔料の性質に負うところが多く、例えば紺青を添加した青色の雲母チタン系顔料はアルカリ溶液中で褪色し、カーミンを添加した赤色の雲母チタン系顔料は光によって褪色劣化する。一方、カーボンブラックを添加した黒色雲母チタン系顔料、酸化クロムを添加した緑色の雲母チタン系顔料などのように、カーボンブラックに混入する可能性のある3、4-ベンズピレンの発ガン性、あるいは六価クロムの経口毒性など、安全性が問われているものも少なくない。

更に、上記有色の雲母チタン系顔料は有色顔料を添加している為、化粧料等に添加した場合、時

として製品中で褪色や色分かれを起したり、有色顔料の活性が原因で変色を起すなどの欠点があった。

本発明者らは上記事情に鑑み綴り研究を重ねた結果、雲母表面が低次酸化チタン若しくは酸化窒化チタン又は低次酸化チタンと酸化窒化チタンの少くともいづれか一方を含有するチタン化合物で被覆され、さらにその表面が二酸化チタンで被覆されてなるチタン化合物で被覆された雲母が、明度、色度等の色調に優れ、外観色と干涉色が良く一致し、かつ安定性、安全性、耐光性、耐酸性、耐アルカリ性、耐溶媒性、耐熱性等の顔料特性にも優れていることを見い出し、更にこのものを化粧料に配合した場合には、良好に分散し、褪色、色分かれや変色等をおこさないことを見い出し、これらの知見にもとづいて本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は雲母表面が低次酸化チタン若しくは酸化窒化チタン又は低次酸化チタンと酸化窒化チタンの少くともいづれか一方を含有するチ

さらにその表面が二酸化チタンで被覆され
タン化合物で被覆されてなるチタン化合物で被覆された雲母を配合することを特徴とする化粧料である。

次に本発明の構成について述べる。

本発明の化粧料中に配合される上記チタン化合物で被覆された雲母の原料である雲母はどのようなものでもよく、一般には市販品の白雲母系雲母 (muscovite mica) を用いるが、場合によっては黒雲母などを用いることも可能である。粒径はとくに制限されないが、化粧料等の顔料として利用する場合には一般市販の雲母 (粒径 1 ~ 50 μ 程度) のなかでも粒径が小さく粒子形状ができるだけ偏平なものが美しい色調と真珠光沢が發揮されやすいため好ましい。

本発明で用いる低次酸化チタンとはチタンの酸化度合が二酸化チタン (TiO_2) よりも低いものを指し、例えば Ti_2O 、 TiO 、 Ti_2O_3 、 Ti_2O_5 、 Ti_4O_7 等があげられる。

本発明で用いる酸化窒化チタンとは低次酸化チタンである一般化チタン (TiO) に窒素が固溶した

化合物 ($Ti_x Ny O_z$) であり、その化合物は窒素の固溶量によって異なるが、本発明においては x が 0.2 ~ 0.6、 y が 0.05 ~ 0.60、 z が 0.1 ~ 0.9 の値のものを用いる。

(以下余白)

・本発明において用いられる低次酸化チタン若しくは酸化窒化チタン又は低次酸化チタンと酸化窒化チタンの少くともいづれか一方を含有するチタン化合物で被覆された雲母とは、雲母の表面が前記低次酸化チタンの少くとも一種で被覆されているか、若しくは雲母の表面が前記酸化窒化チタンの少くとも一種で被覆されているか、又は前記低次酸化チタンと酸化窒化チタンの少くともいづれか一方を必須成分として含有し、他に二酸化チタン等のチタン化合物を任意量含有するチタン化合物混合物で雲母表面が被覆されているものを指す。

本発明で配合されるチタン化合物で被覆された雲母を得る際の中間体となる低次酸化チタン若しくは酸化窒化チタン、又は低次酸化チタンと酸化窒化チタンの少くともいづれか一方を必須成分として含有するチタン化合物で被覆された雲母 (以下、中間体を略す。) において、低次酸化チタン又は酸化窒化チタンの含有量は雲母 100 部に対して 0.01 ~ 60 重量部であることが好ましい。

低次酸化チタン又は酸化窒化チタンの含有量が

0.01 重量部未満では最終的に得られるチタン化合物で被覆された雲母は干渉色は有してもこれと一致する外観色は得にくく、0.0 重量部を超える場合は粒子の凝聚をおこし易く好ましくない。

また上述の中間体において、雲母上に被覆されるチタン化合物の総量は厚さで 200 Å 以上あることが好ましく、更に黒色以外の色調の優れた外観色および干渉色を得ようとする場合には 900 Å 以上であることが好ましい。

本発明の化粧量中に配合されるチタン化合物で被覆された雲母において、その最外層たる二酸化チタンの量は層の厚さで 50 Å ~ 6000 Å であることが好ましい。

50 Å 未満では優れた色調のものは得られず、層の厚さが増すにつれてオーダーが上の干渉色とこれと一致する外観色を有する色調の優れたものが得られるが 6000 Å 程度の厚さのままで十分である。

本発明の化粧量中に配合されるチタン化合物で被覆された雲母を製造するには種々の方法をとることができる。

元力を有するガスとヘリウムガス、アルゴンガス、窒素ガスなどの不活性ガスとの混合ガスによって加熱還元するか、あるいは雲母粒子表面に含水二酸化チタンを析出させたのち加熱し雲母チタンを生成させてこれを上記市販の雲母チタン系顔料と同様な方法で還元してもよい。又、還元の方法は上述の水素ガスやアンモニアガスのような還元ガスを用いる方法に限定されるものではなく、二酸化チタン被覆雲母を水素などの還元炎を用いて還元する方法や雲母チタン塩、例えば四塗化チタン₄を燃焼させ、この懸濁液を空気と水素の混合ガスの炎中で酸化分解させる方法をとることもできる。

(以下余白)

まず、中間体の製造方法を例示すると、市販の二酸化チタン被覆雲母を 500 °C ~ 1000 °C、好ましくは 700 °C ~ 900 °C の温度で水素ガス及びアンモニアガスなどの還元力を有するガスの一種又は二種以上によって、あるいは、これら還元力を有するガスとヘリウムガス、アルゴンガス、窒素ガスなどの不活性ガスとの混合ガスによって加熱還元する方法、市販の二酸化チタン被覆雲母に二酸化チタンを混合し、該混合物を上記の方法によって市販の二酸化チタン被覆雲母に金属チタンを混合し、該混合物を真空中で 500 °C ~ 1000 °C、好ましくは 700 °C ~ 900 °C で加熱還元するなどの方法を挙げることができる。更にはデュポンの特許(特公昭 43-25644 号公報)に見られるようなチタンの無機酸塩(たとえば硫酸チタニル)の水溶液を前述した雲母の存在下で加水分解し、雲母粒子表面に含水二酸化チタンを析出させ、これを 500 °C ~ 1000 °C 好ましくは 700 °C ~ 900 °C の温度で水素ガス及びアンモニアガスなどの還元力を有するガスの一種又は二種以上によって、あるいはこれら還

次に上述のごとくして得られた中間体の表面を更に二酸化チタンで被覆する方法について例示すると、上述のごとくして得られた中間体を大気中で 140 °C ~ 400 °C の温度で加熱酸化する方法、チタンの無機酸塩(たとえば硫酸チタニル)の水溶液を上述した中間体の存在下で加水分解しチタン化合物で被覆された雲母の表面に含水二酸化チタンを析出させた後これを大気中にて加熱する方法、上記中間体に金属チタンを混合し大気中で焼成する方法、およびこれらの方法を併用する方法等があげられる。

本発明の化粧料中に配合されるチタン化合物で被覆された雲母において重要なことは、最内層である雲母と最外層である二酸化チタンとの間の中間層として低次酸化チタン又は酸化窒化チタンを必須として含むチタン化合物層が存在することである。この層が存在しなければ当初目的とした明度、彩度等の色調に優れ、外観色と干渉色の良好なる一致性等は達成されない。中間層が全て低次酸化チタン又は酸化窒化チタンである場合には外

銀色と干渉色が黒色のものが得られ、中間層が低次酸化チタン又は酸化錆化チタンの他に二酸化チタンをも含有する場合には、さらにその上に被覆する二酸化チタンの量を調節することにより銀色、金色、赤色、青色、緑色等の種々の外観色と干渉色を有するものを得ることができる。

上述したチタン化合物で被覆された雲母の本発明に係る化粧料への配合量は、粉末や顔料として一般に用いられる量の範囲で任意の量をとることができが、通常 0.5 ~ 80 重量%、好ましくは 5 ~ 60 重量% 程度である。チタン化合物で被覆された雲母の量が多量に過ぎると固型粉末製品の場合には成型性が悪くなる傾向にあり、又少量では色剤、真珠光沢剤としての効果を発揮しにくい。

チタン化合物で被覆された雲母を配合する化粧料の剤型としては、乳液状、ローション状、クリーム状、軟膏状、スティック状、粉末状、皿状、粉末層-水層-油層等の多層状等通常化粧料として用いられる形態のものであればいづれでも良い。

又、用途もフェイシャル用化粧料、メイクアップ

化粧料、頭髪用化粧料、ボディ用化粧料、芳香化粧料等どのようなものでも使用できるが、当然のことながらファンデーション、頬紅、白粉、眉目、口紅、美爪等のメイクアップ化粧料に最も好適である。

本発明の化粧料においては上記したチタン化合物で被覆された雲母の他に、高級脂肪族アルコール、高級脂肪酸、エステル油、バラフィン油、ワックス等の油分、エチルアルコール、プロピレングリコール、ソルビトール、グルコース等のアルコール類、ムコ多糖類、コラーゲン類、PVA 塩、乳酸塩等の保湿剤、ノニオン、カチオン、アニオン、両性の各種界面活性剤、アラビアガム、キサンタンガム、ポリビニルピロリドン、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシビニルポリマー、変性又は未変性の粘土鉱物等の増粘剤、酢酸エチル、アセトン、トルエン等の溶剤、無機、有機の顔料、BHT、トコフェロール等の酸化防止剤、水、調剤、紫外線吸収剤、有機、無機酸の塩からなる pH 緩衝剤、キレート剤、

製造例 1

雲母 50 g をイオン交換水 500 g に添加して十分に搅拌し均一に分散させた。得られた分散液に濃度 40 重量% の硫酸チタニル水溶液 208.5 g を加えて、搅拌しながら加熱し 6 時間沸騰させた。放冷後、沪過水洗し 800 °C で焼成して、二酸化チタンで被覆された雲母（雲母チタン）80 g を得た。次に得られた雲母チタンを流速 3 L / min のアンモニアガス気流下で 700 °C 、6 時間の還元処理を行ない、冷却後、粉末 78 g を回収した。得られた粉末は外観色、干渉色ともに青色の真珠光沢を呈するものであった（中間体 A）。

この中間体 A の粒子 → 表面状態は第 1 図の走査型電子顕微鏡写真に示すとおりである。これによれば、中間体 A の粒子一個の表面が微粒子状のもので充分に被覆されている状態を観察することができる。

また、この中間体 A の X 線回折図（00-2θ 線）は第 2 図に示すとおりであり、これはよれば雲母の回折ピークの他に回折角（プラック角 2θ）

防腐剤、香料等通常化粧料に用いられる原料が適宜選択され、配合される。

本発明に係る化粧料は、干渉色と一致した鮮やかな外観色を有するチタン化合物で被覆された雲母を配合することにより、

① 外観色と皮膚へ塗布した時の色が一致した真珠光沢を有する化粧料が得られること。

② 安全性に優れること。

③ 褶色、変色、変臭等を起こさず経時安定性に優れること。

④ 色分れ、色むら等を起こさず分散安定性に優れること。

等の効果を有する。

次に本発明の化粧料に配合されるチタン化合物で被覆された雲母について、製造例をあげて説明する。

（以下余白）

88.5°付近にピークが認められる。これはアナターゼ型二酸化チタンの最強ピークの(101)に相当している。また、ブラック角2θが43°付近と37°付近にややブロードのピークが認められるがこのピークはASTM検索からASTM #6-117の一酸化チタン(TiO)とASTM #6-0648の窒化チタン(TiN)の回折角の中間付近である。このことを結晶学的に説明すれば、酸化チタンと窒化チタンは同一結晶系の立方晶系で、格子定数が異なるために回折角が異なる。すなわち、中間体A中に含まれていて、X線の回折角2θが43°と37°付近に認められる化合物は一酸化チタンと窒化チタンの固溶体の状態であることを意味している。固溶体を一般式で示せば Ti_xNyO_2 となり酸化窒化チタンである。X線回折線の強度比からその組成比を求めるとき中間体Aは雲母が60重量%、二酸化チタンが22.7重量%、酸化窒化チタンが17.3重量%の組成比であった。更に酸素量と窒素量を定量するためLACO社製TG-156型で酸素、窒素の同時定量分析を行なった。その結果酸素が41.7重量%、

窒素が43重量%であった。上述の組成分析の結果から酸化窒化チタンは $Ti0.50N0.19O0.51$ であることが分かる。

前述のごとく、雲母表面が二酸化チタンと酸化窒化チタンとで被覆されていることが明らかとなつた中間体A 50gを更にイオン交換水500mlに添加して十分に攪拌し均一に分散させた。得られた分散液に濃度40重量%の硫酸チタニル水溶液300mlを加えて、攪拌しながら加熱し6時間沸騰させた。放冷後、沪過水洗し200°Cで乾燥して、本発明の化粧料に配合するチタン化合物で被覆された雲母100gを得た。得られた粉末は鮮やかな緑色の外観色とこれと一致する干渉色を有し真珠様光沢をも有するものであった。

このものの組成はX線回折とLACO社製のガス分析の結果から雲母30.3重量%、二酸化チタン61.0重量%、酸化窒化チタン8.7重量%であった。第3回に 雲母の表面の金属組成写真(倍率30,000倍の)また、このものの表面状態は第一回の走査型電子顕微鏡写真に示す通りである。写真によれば、粒子一個の表面が微粒子状のもので充分に被覆され

ている状態を観察することができる。

さらに得られた粉末のESCA(Electron Spectroscopy of Chemical Analysis)にてTi2P結合エネルギーを分析した結果を第4図に示す。

(以下余白)

装置は島津製作所製ESCA650Bを使用した。図中(1)は得られた粉末の表面層を分析したもの、(2)はアルゴンエッティングを施し表面から700Åの深さの層を分析したもの、(3)は同じく表面から1000Åの深さの層を分析したものである。(1)、(2)、(3)に共通にみられるピーク(A)は二酸化チタン(Ti-O₂)の結合エネルギーピークであり、(2)にのみ見られる(B)および(3)のピークはそれぞれ一酸化チタン(Ti-O)と窒化チタン(Ti-N)の結合エネルギーピークである。

図から明らかなように得られた粉末は雲母の表面が二酸化チタンと酸化窒化チタンとで被覆され、さらにその表面が二酸化チタンで被覆されていることがわかる。

製造例2

製造例1と同様にして得た中間体A 50gをイオン交換水500mlに添加して十分攪拌し均一に分散させた後、この分散液に濃度40重量%の硫酸チタニル水溶液200mlを加えて攪拌しながら加熱し、6時間沸騰させた。放冷後沪過水洗し200°Cで乾

然して、本発明の化粧料に配合するチタン化合物で被覆された雲母粉末 80 g を得た。得られた粉末は鮮やかな赤紫色の外観色とこれと一致する干渉色を有し、かつ真珠様光沢をも有するものであった。このものの組成は製造例 1 と同様の分析結果から雲母 36.6 重量%、二酸化チタン 57.4 重量%、酸化窒化チタン 9.5 重量% であった。又、鮮やかな赤紫色の外観色とこれと一致する干渉色を有し、かつ真珠様光沢を有する粉末の走査型電子顕微鏡写真によると、粒子一個の表面が微粒子状のもので充分に被覆されている状態を観察することができた。

製造例 3

製造例 1 と同様にして得た中間体 A 50 g をイオン交換水 500 g に添加して十分攪拌し均一に分散させた後、この分散液に濃度 40 重量% の硫酸チタニル水溶液 250 g を加えて攪拌しながら加熱し、6 時間沸騰させた。放冷後、沪過水洗し 200 °C で乾燥して、本発明の化粧料に配合するチタン化合物で被覆された雲母粉末 90 g を得た。得られた粉末

は鮮やかな青色の外観色とこれと一致する干渉色を有し、かつ真珠様光沢をも有するものであった。このものの組成は製造例 1 と同様の分析結果から雲母 33.1 重量%、二酸化チタン 57.4 重量%、酸化窒化チタン 9.5 重量% であった。又、この粉末の走査型電子顕微鏡写真によると、粒子一個の表面が微粒子状のもので充分に被覆されている状態を観察することができた。

製造例 4

雲母 50 g をイオン交換水 500 g に添加して十分に攪拌し均一に分散させた。得られた分散液に濃度 40 重量% の硫酸チタニル水溶液 312.5 g を加えて、攪拌しながら加熱し 6 時間沸騰させた。放冷後、沪過水洗し 200 °C で乾燥して、表面が二酸化チタンで被覆された雲母（雲母チタン）100 g を得た。次に得られた雲母チタンを流速 1 L / 分のアンモニアガスと流速 3 L / 分の窒素ガスとの混合ガス気流下で 800 °C 、4 時間の還元処理を行ない、冷却後、粉末を回収した。得られた粉末は外観色、干渉色ともに緑色の真珠光沢を呈するものであっ

た（中間体 B）。

また、この中間体 B を製造例 1 で示した中間体 A と同様な方法で組成比を求めるとき、中間体 B は雲母が 49.5 重量%、二酸化チタンが 10.1 重量%、酸化窒化チタンが 40.4 重量% の組成比であった。また、酸素量と窒素量から酸化窒化チタンは TiO_{3.35}N_{0.29}O_{0.37} であった。

この中間体 B 50 g を更にイオン交換水 500 g に添加して十分に攪拌し均一に分散させた。得られた分散液に濃度 40 重量% の硫酸チタニル水溶液 212.5 g を加えて、攪拌しながら加熱し 6 時間沸騰させた。放冷後、沪過水洗し 200 °C で乾燥して、本発明の化粧料に配合するチタン化合物で被覆された雲母粉末 75 g を得た。得られた粉末は外観色、干渉色ともに鮮やかな緑色を呈し、真珠様光沢をも有するものであった。また、このものの組成は雲母が 29.3 重量%、二酸化チタンが 46.7 重量%、酸化窒化チタンが 23.8 重量% であった。

（以下余白）

製造例 5

製造例 4 と同様にして得た中間体 B 50 g をイオン交換水 500 g に添加して十分攪拌し均一に分散させた後、この分散液に濃度 40 重量% の硫酸チタニル水溶液 186 g を加えて攪拌しながら加熱し、6 時間沸騰させた。放冷後、沪過水洗し 200 °C で乾燥して、本発明の化粧料に配合するチタン化合物で被覆された雲母粉末 75 g を得た。得られた粉末は鮮やかな赤紫色の外観色とこれと一致する干渉色を有し、かつ真珠様光沢をも有するものであった。また、このものの組成は雲母が 32.8 重量%、二酸化チタンが 40.4 重量%、酸化窒化チタンが 26.8 重量% であった。

製造例 6

製造例 4 と同様にして得た中間体 B 50 g をイオン交換水 500 g に添加して十分攪拌し均一に分散させた後、この分散液に濃度 40 重量% の硫酸チタニル水溶液 187.5 g を加えて攪拌しながら加熱し 6 時間沸騰させた。放冷後、沪過水洗し 200 °C で乾燥して、本発明の化粧料に配合するチタン化合物で

被覆された酵母粉末 80 gを得た。得られた粉末は鮮やかな青色の外観色とこれと一致する干渉色を有し、かつ真珠様光沢をも有するものであった。またこのものの組成は酵母が 50.7 重量%、二酸化チタンが 44.2 重量%、酸化鉻化チタンが 2.51 重量%であった。

前述のごとくして得た製造例 1~6 の粉末について下記のテスト法により評価した。

- (1) 外観色および干渉色を肉眼により識別した。
- (2) 色調：カラーナライザー 607 を用い、粉末セル法により色相(°)、明度(M)、彩度(C)を測定した。
- (3) 光安定性：試料 1.5 g を共栓付の 50 mL 試験管に入れこれに 2 日塩酸水溶液 50 mL を加えて分散後、^{UV} 試験管立てに静置し、24 時間後の色調を肉眼で観察した。

(判定)

◎印：色調に変化がなく極めて安定。
 △印：徐々に褪色し、色調がうすく白っぽくなる。
 ×印：褪色し、白色に変化。
 (4) アルカリ安定性：試料 1.5 g を共栓付 50 mL 入り

(7) 分散安定性：試料を 1.0 g、共栓目盛付 50 mL 試験管に入れ、これに 0.2 重量% のヘキサメタリニ酸水溶液 50 mL を加えて、ポリトロンにて 30 秒間分散させ、更にこの分散液を超音波にて分散させた。分散後、試験管立てにて静置し、静置直後、5 分間後、10 分間後、30 分間後、1 時間後の分散状態を肉眼で観察した。

(判定)

○印：沈降がなく良好な分散性を示す。
 △印：色分れを伴い沈降が進んでいる。
 ×印：色分れを伴い完全に沈降する。

(以下余白)

試験管に入れ、これに 2 日荷性ソーダ水溶液 50 mL を加えて分散後、試験管立てに静置し 24 時間後の色調を肉眼で観察した。

(判定)

◎印：色調に変化なく極めて安定。
 △印：徐々に褪色し、色調がうすく白っぽくなる。
 ×印：褪色し白色に変化。

(5) 光安定性：試料をタルク（浅田製粉社製）と 3 : 7 の割合で混合し、該混合物 2.5 g を厚さ 3 mm 一辺 20 mm の正方形のアルミ製中皿に成型し、これにキセノンランプを 30 時間照射した。照射後の色調と照射前の色調をカラーナライザー 607 を用いて測色して、測色値から照射前後の色差 (△E) を求めた。

(6) 热安定性：試料を 20 mL 入れ磁性ルツボに 3 g 秤り取り、大気中で 200 °C、300 °C、400 °C の各温度条件下、2 時間熱処理した。処理後の粉末をカラーナライザー 607 で測色し、処理前の調料との色差 (△E) を求めた。また色調変化を肉眼観察した。

前述の項目について評価するにあたり、比較調料として下記のものをとりあげ、同一の方法で評価した。

比較調料 1 : クロイゾネ ジュムトーン アメジスト
 " 2 : クロイゾネ ジュムトーン サファイア
 " 3 : クロイゾネ スーパーグリーン
 (上記 3 品はいづれも米国 Mearl 社製市販品)

" 4 : 製造例 1 中の中間体 A
 " 5 : " 4 中の " B

結果を表 1 に示す。

表 1 から明らかなように本発明の化粧料中に配合されるチタン化合物で被覆された酵母は、明度、彩度等の色調に優れ、外観色と干渉色の良好なる一致性を有し、耐酸性、耐アルカリ性、耐光性、耐熱性、分散安定性にも優れている。

(以下余白)

(1) 外観色	干燥色	(a) 色調、HV/0	(b) 7Al/29 耐安定性	(c) 400℃ 耐安定性	(d) 400℃ 耐安定性	(e) 400℃ 耐安定性	(f) 400℃ 耐安定性	(g) 400℃ 耐安定性	(h) 分散性
1 銀	同上	4.00、4.0/3.0	○	○	○	○	○	○	○
2 銀 青	同上	7.12、5.0/6.8	○	○	○	○	○	○	○
3 銀 青	同上	10.28、4.5/7.2	○	○	○	○	○	○	○
4 銀 青	同上	10.00、3.7/5.2	○	○	○	○	○	○	○
5 銀 青	同上	7.37、3.2/4.6	○	○	○	○	○	○	○
6 銀 青	同上	9.978、5.2/7.7	○	○	○	○	○	○	○
7 銀 青	同上	6.639P、3.2/4.0	○	○	○	○	○	○	○
8 銀 青	同上	9.978P、6.0/6.6	○	○	○	○	○	○	○
9 銀 青	同上	5.00、4.6/3.70	○	○	○	○	○	○	○
10 銀 青	同上	9.978R、3.18/8.36	○	○	○	○	○	○	○
11 銀 青	同上	8.9778、3.23/2.88	○	○	○	○	○	○	○

表1

を加えて、攪拌しながら加熱し2時間沸騰させた。放冷後、~~沸~~過水洗し100℃で乾燥して、本発明の化粧料に配合するチタン化合物で被覆された雲母粉末を得た。得られた粉末は外観色、干涉色とともに鮮やかな黒色を呈し、真珠様光沢をも有するものであった。また、このものの組成は雲母が88.1重量%、二酸化チタンが3.2重量%、一酸化チタンが8.7重量%であった。

次に、本発明の実施例をあげて、更に詳細に説明するが、本発明は、これにより限定されるものではない。

実施例中の配合量は重量%をあらわす。

(以下余白)

製造例 7

雲母50gをイオン交換水500gに添加して十分に攪拌し均一に分散させた。得られた分散液に濃度40重量%の硫酸チタニル水溶液20gを加えて、攪拌しながら加熱し3時間沸騰させた。放冷後、~~沸~~過水洗し100℃で乾燥して、二酸化チタンで被覆された雲母(雲母チタン)54gを得た。次に得られた雲母チタン50gに金属チタン粉末17gを加え小型混合器を用いて均一に混合し、該混合粉末を真空中900℃で6時間熱処理を行ない、冷却後、粉末を回収しぬきを得た。得られた粉末は外観色、干涉色とともに黒色の真珠様光沢を呈するものであった(中間体①)。

また、この中間体①を製造例1で示した中間体①と同様な方法で組成比を求めるに、中間体①は雲母が91重量%で一酸化チタン(低次酸化チタン)が9重量%の組成比であった。

この中間体①50gを更にイオン交換水500gに添加して十分に攪拌し均一に分散させた。得られた分散液に濃度40重量%の硫酸チタニル水溶液10

実施例 1

カオリン	200
マイカ	215
製造例3で得た製品	500
グリセリルトリリエチルヘキサン酸エステル	20
スクワラン	50
グリセリルモノステアリン酸エステル	0.5
防腐剤	適量
香料	適量

製法: カオリンとマイカを混合し粉碎した後製造例3で得た製品を混合する。あらかじめ混合融解した他の成分を添加し、圧縮して固体に成型し、固体粉末アイシッドウを得た。

比較例 1

実施例1中の製造例3で得た製品を従来の市販の青色雲母チタン系顔料にかえた以外は実施例1と同様にしてアイシッドウを得た。

実施例1および比較例1で得られたアイシッドウを50℃の恒温槽に14日間放置した後、奥の官能テストを行った結果、実施例1のアイシッドウは

変臭もなく安定であったのに対し、比較例1のアイシャドウは市販の青色顔母チタン系顔料に含まれる鉛青の活性のためか変臭が認められた。

さらに、実施例1及び比較例1の化粧料5.0gをそれぞれ共栓付50ml入り試験管に入れ、これに0.1N苛性ソーダ水溶液30mlを加えて分散後、試験管立てに静置し24時間後の色調を肉眼で観察したところ、実施例1のアイシャドウは変色せず安定であったのに対し、比較例1のアイシャドウは黄赤色に変色していた。

実施例2

鉛青(紫)	12.0
タルク	10.0
二酸化チタン	2.0
製造例5で得た製品	20.0
カルナバロウ	2.0
ミツロウ	4.0
固形パラフィン	10.0
スクワラン	21.0
グリセリルトリガーエチルヘキシン酸エステル	19.0

ソルビタンセスキオレイン酸エステル 1.0

防腐剤 適量

香料 適量

製法：鉛青、タルク、二酸化チタン、製造例5で得た製品にスクワランの一部とソルビタンセスキオレイン酸エステルを加えコロイドミルで処理する(顔料部)。

他の成分を混合し、加熱溶解し、これに顔料部を加えホモミキサーで均一に分散する。分散後型に流し込み急冷し、ステック型アイシャドウを得た。このアイシャドウは実施例1と同様に変臭、変色のない安定なアイシャドウであった。

実施例3

ニトロセルロース	10.0
アルキッド樹脂	10.0
クエン酸アセチルトリプチル	5.0
酢酸エチル	20.0
酢酸ブチル	15.0
エチルアルコール	5.0
トルエン	5.0

リソールルビンB.O.A	0.5
製造例2で得た製品	0.4
酸化鉄(赤)	0.1
沈殿防止剤	適量

製法：アルキッド樹脂の一部とクエン酸アセチルトリプチルの一部にリソールルビンB.O.A、鉛青を加えよく練り合わせる(顔料部)。製造例2で得た製品以外の残りの成分を混合溶解し、これに顔料部と製造例2で得た製品を加えよく混合して均一に分散しネイルエナメルを得た。

比較例2

実施例3中の製造例2で得た製品を従来の市販の赤色顔母チタン系顔料にかえた以外は実施例3と同様にしてネイルエナメルを得た。

実施例3及び比較例2のネイルエナメル10mlをそれぞれ共栓付50ml入りガラス容器に入れ、これにキセノンランプを30時間照射した。照射後の色調と照射前の色調を比較するため黒ベイ率試験紙(日本テストパネル工業製)に0.65mmの厚さに並布し、これをカラー・アナライザー607を用いて測

色して、測色値から照射前後の色差(ΔE)を求めた。

実施例3のネイルエナメルは $\Delta E = 0.1$ で変色もせず安定であったのに対し、比較例2のネイルエナメルは $\Delta E = 1.8$ であり変色がみられた。

実施例4

二酸化チタン	4.5
酸化鉄(赤)	0.5
黄色4号アルミニウムレーキ	0.6
赤色223号	0.8
製造例5で得た製品	1.0
キャンデリラロウ	9.0
固形パラフィン	8.0
ミツロウ	5.0
カルナバロウ	5.0
ラノリン	10.0
ヒマシ油	4.0
イソプロピルミリスチン酸エステル	15.0
香料	適量
沈殿防止剤	適量

製法：二酸化チタン、酸化鉄(赤)、黄色 6 号アルミニウムレーキをヒマシ油の一部に加えローラーで処理する(顔料部)。赤色 223 号をヒマシ油の一部に溶解する(染料部)。製造例 5 で得た製品以外の残りの成分を混合し加熱溶解した後、製造例 5 で得た製品を加えホモミキサーで均一に分散する。分散後、型に流し込み急冷し、スティック状になったものを容器に差し込みフレーミングを行ない、口紅を得た。

実施例 5

酸化鉄(黒)	0.5
製造例 6 で得た製品	1.85
酢酸ビニル樹脂エマルジョン(40%)	4.00
カルガキシメチルセルロース(10%水溶液)	1.50
グリセリン	6.0
イオン交換水	18.0
ポリオキシエチレン(20モル)ソルビタンモノオレイン酸エステル	1.0
防腐剤	適量
香 料	適量

製法：精製水にグリセリン、ポリオキシエチレン

モノオレイン部エステルを加え、加熱溶解した後酸化鉄(黒)を加えコロイドミルで処理する(顔料部)。他の成分を混合し70℃に加熱する。これに顔料部と製造例 6 で得た製品を加えホモミキサーで均一に分散し、アイライナーを得た。このアイライナーは変色、アルカリ中での変色もなく安定であった。

実施例 6

実施例 5 の配合処方中の製造例 6 で得た製品を、製造例 7 で得た製品(黒色)に替えて実施例 5 と同様の方法でアイライナーを得た。このアイライナーは変色や分散性にも優れた安定なものであった。

比較例 5

実施例 6 中の製造例 7 で得た製品を従来の市販の黒色雲母チタン系顔料(チミカ Bu、アンチークシルバー Mearl 社)に替えた以外は実施例 7 と同様にしてアイライナーを得た。

実施例 7 及び比較例 5 の化粧料をそれぞれ共栓付 20 ml 入りガラス容器に入れ、1 週間静置して観察す

たところ、比較例 5 のアイライナーでは黒色粉末の分離が認められた。製造直後との色調の差異を調べるために実施例 5 および比較例 2 と同様の方法で色差(△E)を求めた。

実施例 7 のアイライナーは△E = 0.1 で変色もなく安定であったのに対し、比較例 5 のアイライナーは△E = 1.0 であり変色がみられた。

実施例 7

酸化鉄(赤)	0.2
赤色 226 号	0.5
製造例 2 で得た製品	5.0
マイカ	5.5
タルク	2.4
グリセリルトリ 2-エチルヘキサン酸エステル	5.0
ワセリン	2.0
スクワラン	6.0
ソルビタンセスキオレイン酸エステル	1.5
香 料	適量
防腐剤	適量

製法：酸化鉄(赤)、赤色 226 号、群青、マイカ、

タルクをニードルでよくかきませる(顔料部)。精製水を70℃に保つ(水相)。香料と製造例 2 で得た製品を除く他の成分を混合し、加熱溶解して70℃に保つ(油相)。

水相に油相を加え、ホモミキサーで均一に乳化し、これを粉末部に加えニードルで練り合わせた後水分を蒸発させ粉砕機で処理する。さらに、これをよくかきませながら香料を均一に噴霧した後、製造例 2 で得たチタン化合物で被覆された雲母を均一に混合し圧縮成型して固型の頬紅を得た。

(以下余白)

比較例 4

実施例 7 中の製造例 2 で得た製品を従来の市販の赤紫色雲母チタン系顔料にかえた以外は実施例 7 と同様にして頬紅を得た。

実施例 7 及び比較例 4 の頬紅それぞれ 9 を共栓付 20 ml ガラス容器に入れ、これにキセノンランプを 30 時間照射した。照射前後の色差 (△E) を比較例 8 と同様の方法で測定したところ、実施例 7 の頬紅は $\Delta E = 0.1$ で変色もせず安定であったのに対し、比較例 4 の頬紅は褐色のため $\Delta E = 1.5$ であり変色がみられた。

次に実施例 7 及び比較例 4 の頬紅を用いて 18 才～24 才までの日本人女性専門パネル 30 名を対照として外観色と塗布色の色味の違いを官能評価したところ表 2 のように実施例 7 の頬紅では 90% 以上のパネルが外観色と塗布色の一致を認めたのに対し、比較例 4 の頬紅は一部に色浮きが生じ外観色に比べて塗布色は赤味が強いとしたパネルが 30% もいた。

表 2

	色 白 パネル(10名)	普通肌色 パネル(10名)	色 黒 パネル(10名)
実施例 7 の製品	外観色と塗布色との一致を認めたもの	9/10	10/10
	外観色と塗布色に差を認めたもの	1/10	0/10
比較例 4 の製品	外観色と塗布色との一致を認めたもの	7/10	8/10
	外観色と塗布色に差を認めたもの	3/10	2/10

(以下余白)

4. 図面の簡単な説明

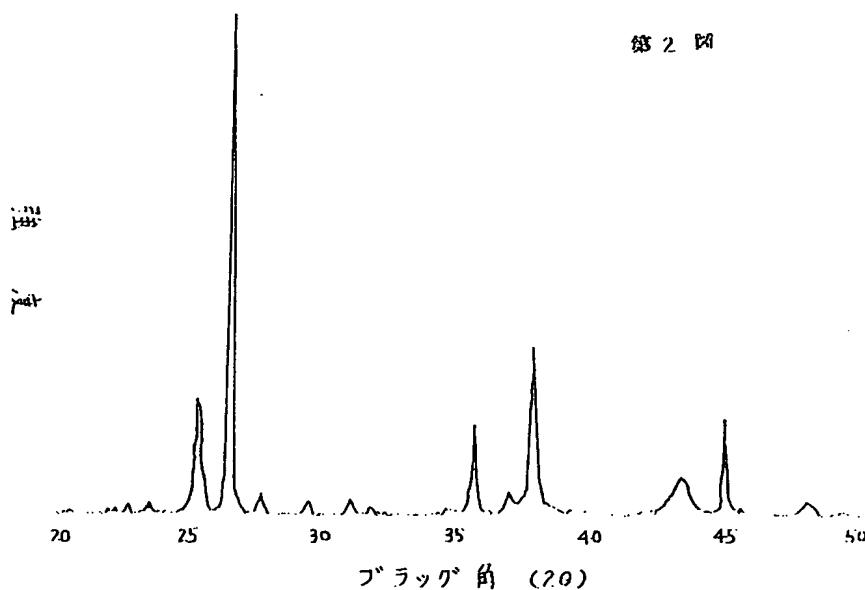
第 1 図は実施例 1 で得られた中間体 A の走査型電子顕微鏡写真 (50000 倍)、第 2 図は上述の中間体 A の X 線回折図 (Cu - K α 線)、第 3 図は実施例 1 で得られた本発明品の走査型電子顕微鏡写真 (50000 倍)、第 4 図は本発明品の Ti2P の ESCA 分析図である。

特許出願人 株式会社 資生堂

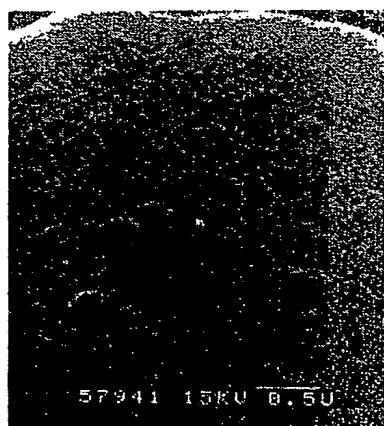
第 1 図



第2図



第3図



第4図

